

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/012380 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 2/04**,
2/06, 2/10, C08K 5/05

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007865

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2004 (15.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 35 959.1 4. August 2003 (04.08.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAMES, Burkhardt**
[DE/DE]; Silvanerweg 6, 64646 Heppenheim (DE).
HEINEMANN, Johannes [DE/DE]; Bürgermeis-
ter-Fuchs-Strasse 10, 68169 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALCOHOLS USED AS COCATALYSTS DURING THE PRODUCTION OF POM

(54) Bezeichnung: ALKOHOLE ALS COKATALYSATOREN BEI DER POM-HERSTELLUNG

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing polyoxymethylene by performing precipitation polymerization of monomers
(a) in the presence of cationically active initiators (b) and cocatalysts (c) and, optionally, in the presence of modifiers (d), optionally
deactivating and then separating the polymer. The inventive method is characterized in that alcohols are used as a cocatalyst (c).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Fällungspolymerisation der Monomeren a) in Ge-
genwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d), das Polymer
gegebenenfalls deaktiviert und anschliessend abtrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c) Alkohole einsetzt.



WO 2005/012380 A1

Alkohole als Cokatalysatoren bei der POM-Herstellung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen.

Es ist bekannt, dass Oxymethylenpolymere durch kontinuierliche Massepolymerisation der Monomeren in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren hergestellt werden können. Diese Polymerisation wird häufig in Knetern oder Extrudern durchgeführt. Dabei kann die Temperaturführung so erfolgen, dass das entstehende Oxymethylenpolymer entweder in fester Form (DE-A 1 161 421, DE-A 1 495 228, DE-A 1 720 358, DE-A 3 018 898) oder auch als Schmelze (DE-A 3 147 309) anfällt. Die Aufarbeitung des in fester Form anfallenden Polymers ist bekannt siehe: DE-A 3147309, DE-A 3628561, EP-A 678535, EP-A 699965 und DE-A 4423617.

Bei der Massepolymerisation sind unterschiedliche Verfahrensvarianten Stand der Technik, darunter die Batch-Polymerisation in Schalen, die kontinuierliche Polymerisation in Knetter-Reaktoren bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes oder die Polymerisation bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Trioxan im Extruder (siehe WO 01/58974).

Die Herstellung mittels Suspensions- oder Fällungspolymerisation mit kationischen Initiatoren ist generell bekannt. In dem hierbei verwendeten Lösungsmittel soll insbesondere das entstehende Polymerisat nicht löslich sein, damit dieses leichter abtrennbar ist.

Sowohl bei Masse- als auch Fällungspolymerisation sind die eingesetzten Katalysatoren in diesen Reaktionsmedien nicht löslich und müssen in größeren Mengen und über einen längeren Zeitraum eingesetzt werden. Dieses wirkt sich nachteilig auf die Stabilität des entstehenden Polymeren aus, welches durch derartige Säuren abgebaut wird. Es ist deshalb wesentlich, dass möglichst wenig Katalysator eingesetzt wird, aber gleichzeitig die Reaktionszeit nicht wesentlich verlängert wird.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen zur Verfügung zu stellen, welches folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweist:

- Die Neutralisation der Produkte ist leichter durchführbar,
- 40 - Der Molekulargewichtsabbau bei Erhitzen wird reduziert,
- Die Katalysator(Initiator)-Mengen sollen vermindert werden,

- Ausbeute und Reproduzierbarkeit sollten möglichst hoch sein,
- Restmonomergehalt soll sehr gering sein,
- Die Reaktionsgeschwindigkeit soll erhöht werden.

5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d) das Polymer gegebenenfalls deaktiviert und anschließend abtrennt, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Cokatalysator c) Alkohole einsetzt.

10

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

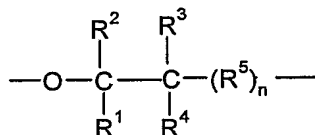
Das Verfahren kann grundsätzlich auf jeglichen Reaktoren mit hoher Mischwirkung durchgeführt werden, wie beispielsweise Schalen, Pflugscharmischern, Rohrreaktoren,
 15 List-Reaktoren, Kneten, Rührreaktoren.

Die entstehenden POM-Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

20 Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten - CH₂O - in der Polymerhauptkette auf.

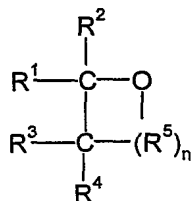
Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch die Polymerisation von Monomeren a) wie Formaldehyd oder Trioxan herstellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.
 25

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH₂O- noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 2
 30 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten.



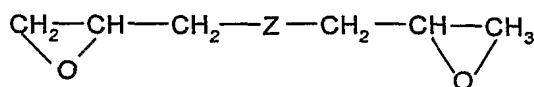
wobei R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R⁵ eine -
 35 CH₂-, -CH₂O-, eine C₁- bis C₄-Alkyl- oder C₁- bis C₄-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen Ringöffnung von

cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

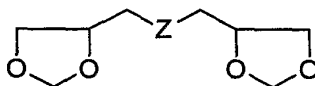


- 5 wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

- 10 Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



- 15 und/oder



wobei Z eine chemische Bindung, $-O-$, $-ORO-$ ($R=C_1-$ bis C_8 -Alkylen oder C_3- bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- 20 Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C- oder $-O-CH_3$ -Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

- 30 Die bevorzugten Polyoxymethylencopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5.000 bis 300.000, vorzugsweise von 7.000 bis 250.000.

Insbesondere bevorzugt sind POM-Copolymerisate mit einer Uneinheitlichkeit (M_w/M_n) von 2 bis 15, bevorzugt von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 4 bis 9. Die Messungen erfolgen in der Regel über (GPC) SEC (size exclusion chromatography), der M_n -Wert (Zahlenmittel des Molekulargewichtes) wird im allgemeinen bestimmt mittels (GPC)

5 SEC (size exclusion chromatography).

Besonders bevorzugte POM-Copolymerisate weisen eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf, wobei der niedermolekulare Anteil ein Molgewicht von 500 bis 20.000, vorzugsweise von 1.000 bis 15.000 aufweist und in Flächenanteilen von 1 bis

10 15, vorzugsweise 8 bis 10 % beim Verteilungsgraphen $w(\log M)$ gegen $\log M$ vorhanden ist.

Bevorzugt weisen die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Roh-Polyoxymethylene einen Restformaldehydgehalt gemäß VDA 275 im Granulat von maximal 3 %, bevorzugt maximal 1 %, vorzugsweise maximal 0,05 % auf.

15

Die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) (Korngröße) der POM-Polymerisate beträgt bevorzugt von 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise von 0,75 bis 15 mm und insbesondere von 1 bis 7 mm.

20

Unter einem d_{50} -Wert versteht der Fachmann in der Regel den Teilchengrößenwert, bei welchem 50 % der Teilchen eine kleinere Teilchengröße aufweisen und 50 % eine größere Teilchengröße aufweisen. Dies ist entsprechend für die angegebenen d_{10} und d_{90} -Werte zu verstehen.

25

Der d_{10} -Wert ist vorzugsweise kleiner 1 mm, insbesondere 0,75 mm und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,5 mm.

Bevorzugte d_{90} -Werte sind kleiner 30 mm und insbesondere kleiner 20 mm und ganz besonders bevorzugt kleiner 10 mm.

30

Bestimmung der Korngrößenverteilung:

Die Korngrößenverteilung wurde anhand eines Standardsiebsatzes (Analysensiebe nach DIN 4188) in unterschiedliche Siebfraktionen aufgeteilt und diese ausgewogen. Beispielsweise $d_{50} = 1$ mm bedeutet, dass 50 Gew.-% der Probe eine Teilchengröße kleiner gleich 1 mm aufweist.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt für die Homo- und die Copolymerisation von Trioxan angewandt. Als Monomeres a) kann aber grundsätzlich jegliches vorstehend beschriebene Monomere, beispielsweise auch Tetroxan oder (Para)Formaldehyd eingesetzt werden.

5

Die Monomeren, beispielsweise Trioxan, werden bevorzugt im geschmolzenen Zustand zudosiert, im allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 120°C.

10

Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Reaktionsmischung bei der Dosierung 62 bis 114°C, insbesondere 70 bis 90°C.

15

Die Molekulargewichte des Polymeren können gegebenenfalls durch die bei der (Trioxan) polymerisation üblichen Regler d) auf die angestrebten Werte eingestellt werden. Als Regler kommen Acetale bzw. Formale einwertiger Alkohole, die Alkohole selbst sowie die als Kettenüberträger fungierenden geringen Mengen Wasser, deren Anwesenheit sich in der Regel nie vollständig vermeiden lässt, in Frage. Die Regler werden in Mengen von 10 bis 10.000 ppm, vorzugsweise von 100 bis 1.000 ppm, eingesetzt.

20

Als Initiatoren b) (auch als Katalysatoren bezeichnet) werden die bei der (Trioxan)-polymerisation üblichen kationischen Starter verwendet. Es eignen sich Protonensäuren, wie fluoridierte oder chlorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren, z.B. Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Lewis-Säuren, wie z.B. Zinntetrachlorid, Arsenpentafluorid, Phosphorsäurepentafluorid und Bortrifluorid sowie deren Komplexverbindungen und salzartige Verbindungen, z.B. Bortrifluorid-Etherate und Triphenylmethylenhexafluorophosphat. Die Katalysatoren (Initiatoren) werden in Mengen von etwa 0,01 bis 1.000 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 500 ppm und insbesondere von 0,01 bis 200 ppm eingesetzt. Im allgemeinen empfiehlt es sich, den Katalysator in verdünnter Form zuzusetzen, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,005 bis 5 Gew.-%. Als Lösungsmittel hierfür können inerte Verbindungen wie aliphatische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Glykolether usw. verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Triglym als Lösungsmittel (Triethylenglykoldimethylether).

25

30

35

Monomere a), Initiatoren b), Cokatalysator c) und gegebenenfalls Regler d) können auf beliebige Weise vorgemischt oder auch getrennt voneinander dem Polymerisationsreaktor zugegeben werden. Ferner können die Komponenten a), b) und/oder c) zur Stabilisierung sterische gehinderte Phenole enthalten wie in EP-A 129369 oder EP-A 128739 beschrieben.

Um den Anteil an instabilen Endgruppen zu minimieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Initiator b) im Regler d) vor dessen Zugabe zum Monomeren a) und gegebenenfalls Comonomer a) zu lösen.

- 5 Für eine größere Flexibilität beim gewünschten M_w des POM-Polymerisates hat es sich als vorteilhaft erwiesen den Regler d) in geringen Mengen Lösungsmittel zu lösen und anschließend mit den Monomeren bzw. Comonomeren zu mischen und zu dosieren.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation als Fällungspolymerisation (je nach Grad der Löslichkeit der einzelnen Komponenten auch als Suspensionspolymerisation bezeichnenbar) in einem Lösungsmittel durchgeführt, in welchem das entstehende Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat weitestgehend unlöslich ist. Unter „weitestgehend“ unlöslich soll verstanden werden, dass ab einem Polymerisationsgrad von mindestens 4 das Polymerisat ausfällt.

- 15 Als Lösungsmittel werden insbesondere inerte Verbindungen eingesetzt, beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan, Pentan, Iso-octan, n-Hexane, n-Heptan, n-Octan, iso-Octan sowie cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Cycloheptan sowie Cyclopentan, welche gegebenenfalls Heteroatome als
20 Substituenten tragen können.

Als aromatische Kohlenwasserstoffe sind solche geeignet welche mindestens 6 bis 30 C-Atome aufweisen, wobei Nitrobenzol, Toluol, Benzol bevorzugt sind.

- 25 Als weitere geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe seien Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan genannt.

Ferner sind Ether wie Dioxan oder THF sowie Triglym (Triethylenglykoldimethylether) als inerte Lösungsmittel geeignet.

- 30 Das Lösungsmittel weist bevorzugt zu Beginn der Reaktion (Zudosierung) Temperaturen von 50 bis 250°C vorzugsweise 55 bis 130 und insbesondere 60 bis 120°C auf. Die Zudosierung des Cokatalysators c) erfolgt bevorzugt nach Zugabe der Monomeren a) , oder vor Zugabe des Katalysators b).

- 35 Vorzugsweise wird zu Beginn der Reaktion unter Inertgasbedingungen, bevorzugt unter N_2 , gearbeitet, bei Drücken bis zu 5, vorzugsweise bis zu 2 bar abs.

- 40 Als erfindungsgemäße Cokatalysatoren werden Alkohole jeglicher Art eingesetzt. Im folgenden seien einige bevorzugte Arten genannt:

1. aliphatische Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei t-Amylalkohol, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol usw. bevorzugt sind,
2. aromatische Alkohole mit 6 bis 30 C-Atomen, wobei Hydrochinon bevorzugt ist,
- 5 3. halogenierte Alkohole mit 6 bis 20 C-Atomen, wobei Hexafluorisopropanol bevorzugt ist,
4. ganz besonders bevorzugte Alkohole c) sind Glykole jeder Art, wobei Diethylenglykol und Triethylenglykol besonders bevorzugt sind,
5. Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

15 Die Verweilzeit für die Polymerisation im Lösungsmittel (Fällungspolymerisation) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 240 min, insbesondere 5 bis 120 min. Die Polymerisation wird vorzugsweise bis zu einem Umsatz von mindestens 30 %, insbesondere mehr als 60 % geführt. Unter günstigen Bedingungen lassen sich auch Umsätze von 90 % und darüber erzielen, quantitative Umsätze bis zu 100 % sind gut reproduzierbar.

20 Im allgemeinen hat sich eine Fahrweise bewährt, bei der man einen Druck bei der Startphase der Polymerisation von 4 bar abs bis 10 bar abs, bevorzugt 5 bar abs bis 7 bar abs einstellt.

25 Vorzugsweise wird direkt anschließend an die Polymerisation die Polymerisationsmischung deaktiviert, vorzugsweise ohne dass eine Phasenveränderung erfolgt.

30 Die Desaktivierung e) der Katalysatorreste erfolgt in der Regel durch Zugabe von Desaktivatoren e) zur Polymerisationsschmelze. Geeignete Desaktivatoren sind z.B. Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, basisch reagierende Salze, wie Soda und Borax. Diese werden üblicherweise den Polymeren in Mengen von vorzugsweise bis zu 1 Gew.-% zugesetzt.

35 Zu den organischen Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums gehören die entsprechenden Salze von (cyclo)aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 30 C-Atomen und vorzugsweise 1 bis 4 Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind: Alkalimetallsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Caprylsäure, Stearinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Trimellithsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetra-
40 äure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Trimellithsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetra-

carbonsäure, Pyromellithsäure, Benzoesäure, substituierten Benzoesäuren, Dimersäure und Trimersäure sowie neutrale und teilneutrale Montanwachssalze oder Montanwachsestersalze (Montanate). Auch Salze mit andersgearteten Säureresten, wie z.B. Alkali-Paraffin-, Alkali-Olefin- und Alkali-Arylsulfonate oder auch Phenolate sowie Alkoholate, wie z.B. Methanolate, Ethanolate, Glykolate, können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Natriumsalze von Mono- und Polycarbonsäuren, insbesondere die aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren, vorzugsweise solchen mit 2 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen und bis zu vier, vorzugsweise bis zu zwei Carboxylgruppen, sowie Natriumalkoholate mit vorzugsweise 2 bis 15, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen verwendet. Beispiele besonders bevorzugter Vertreter sind Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumoxalat, Natriuimmalonat, Natriumsuccinat, Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumglykonat. Ganz besonders bevorzugt ist Natriummethanolat, welches besonders vorteilhaft in einer Menge von 1-5 fach äquimolar zur eingesetzten Komponente b) eingesetzt wird. Es können auch Gemische verschiedener (Erd-)Alkalimetall-Verbindungen eingesetzt werden.

Weiterhin sind Erdalkalialkyle als Desaktivatoren e) bevorzugt, welche 2 bis 30 C-Atome im Alkylrest aufweisen. Als besonders bevorzugte Metalle seien Li, Mg und Na genannt, wobei n-Butyllithium insbesondere bevorzugt ist.

Anschließend kann das entstandene Polymerisat mit inerten Lösungsmittel beispielsweise Aceton oder Cyclohexan gewaschen werden und mit geeigneten Vorrichtungen von Lösungsmittel abgetrennt, gegebenenfalls gekühlt werden.

Durch die erfindungsgemäße Fahrweise erhält man ein kompaktes, pulverförmiges Granulat, wobei die Entstehung von Grobanteilen gemäß des Standes der Technik vermieden wird.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Polyoxymethylen weist einen geringen Restgehalt an zyklischen Ethern (Trioxan) und eine hohe Gleichmäßigkeit hinsichtlich der Granulat-Korngrößenverteilung und des Molekulargewichtes über das ausgetragene Polyoxymethylen hinweg auf.

Anschließend kann das entsprechende Polyoxymethylenpolymerisat mit üblichen Additiven wie Stabilisatoren, Kautschuken, Füllstoffen usw. in üblicher Weise weiterverarbeitet werden.

Beispiele

Versuchsaufbau I:

- 5 4l HWS-Gefäß, Ölbad, Ankerrührer, Kugelkühler, Messung der Innentemperatur mit PT 100,
Rührdrehzahl: 200 U/min
Fahrweise: Cyclohexan wurde vorgelegt und unter Rühren auf 68°C aufgeheizt. Trioxan und Butandiolformal wurden anschließend zugegeben und die Polytemperatur auf
10 60°C eingestellt. Anschließend wurde die Katalysatorlösung in 1 h zugefahren.
1 h nach Endes des Katalysator-Zulaufes wurde mit BuLi stabilisiert, 30 min nachgerührt und mit 800 g Aceton versetzt, gekühlt und filtriert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15

Versuchsaufbau II:

Trioxan-Polymerisation im 2l-Druckkessel

- 20 In einen inertisierten 2-l- (3-l-) Stahl-Kessel wurde Cyclohexan (CH) über die Leitung (Kontrolle über Durchflussmesser) vorgelegt. Danach wurde der Kessel aufgeheizt ($T = 70^{\circ}\text{C}$) und der Rührer aktiviert (Rührerdrehzahl 200 U/min). Aus der beheizten Kanne wurde die gewünschte Menge Trioxan zugepumpt. Die Menge wurde mittels einer Waage, auf der die Kanne steht, abgemessen. Verhältnis CH:Trioxan = 1:1 (je 435 g).

25

Es wurde danach das Comonomer (BuFo) zudosiert (3,6 Gew.-% bezogen auf Trioxan). Falls gewünscht, wurde ein Regler (MTBE) oder Co-Katalysatoren/-Beschleuniger sowie über eine festgelegte Zeit (1 min bis 30 min) der Katalysator zudosiert.

30

Die Starttemperatur betrug 80°C bis 110°C , es wurde vor der Polymerisation ein Stickstoffdruck von 2 bar eingestellt. Nach der Kat.-Dosierung wurde bei den meisten Polymerisationen ein Temperaturanstieg von 5 bis 20°C beobachtet. Dabei stieg der Druck im Kessel auf bis zu 7 bar an.

35

Nach einer Gesamtreaktionszeit (inkl. Kat.-Dosierung) von 2 h (BF_3 : 3 h) wurde die Reaktion dadurch abgebrochen, dass auf Raumtemperatur abgekühlt wurde und ein Druckausgleich hergestellt wurde. Der Kessel wurde ausgebaut. Die Suspension wurde mittels einer Nutsche abfiltriert, das POM mit Cyclohexan gewaschen, anschließend
40 getrocknet und gewogen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Trioxan a) [g]	Bufo a) [ppm]	Cyclohexan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
1	500	26400	630	-		TFMS	458	60	72
2	500	26400	630	1,4-Butandiol	500	TFMS	458	60	95
3	500	26400	630	1,4-Butandiol	1000	TFMS	458	60	97,5
4	500	26400	630	1,4-Butandiol	2000	TFMS	458	60	100
5	500	26400	630	1,2-Ethylenglykol	100	TFMS	458	60	92
6	500	26400	630	1,2-Ethylenglykol	500	TFMS	458	60	93
7	500	26400	630	1,2-Ethylenglykol	1000	TFMS	458	60	100
8	500	26400	630	1,2-Ethylenglykol	2000	TFMS	458	60	100

TFMS = Trifluormethansulfonsäure

Tabelle 2

Beispiel	Trioxan [g]	Bufo a) [Gew.-%]	Cyclohexan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
1	435	3,6	283	HFIP	1002	Perchlorsäure	25	100	100
2	435	3,6	435	HFIP	1002	Perchlorsäure	10	100	100
3	435	3,6	435	HFIP	1002	Perchlorsäure	5	100	100
4	435	3,6	435	HFIP	1002	Perchlorsäure	2	100	95
5	435	3,6	435	HFIP	501	Perchlorsäure	2	100	100
6	435	3,6	435	HFIP	1002	Perchlorsäure	2	100	81
7	435	3,6	435	HFIP	501	Perchlorsäure	2	100	77
8	435	3,6	435	HFIP	100	Perchlorsäure	2	100	100
9	435	3,6	435	HFIP	501	Perchlorsäure	0,5	100	100
10	435	3,6	435	HFIP	501	Perchlorsäure	0,5	100	100

Beispiel	Trioxan [g]	Bufo a) [Gew.-%]	Cyclohexan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
11	435	3,6	435	HFIP	501	Perchlorsäure	0,25	100	62
12	435	3,6	435	HFIP + MTBE	501 25	Perchlorsäure	2	100	100
13	435	3,6	435	HFIP + MTBE	501 50	Perchlorsäure	2	100	83
14	435	3,6	435	HFIP + MTBE	501 100	Perchlorsäure	2	100	87
15	435	3,6	435	HFIP + MTBE	501 250	Perchlorsäure	2	100	100
16	435	3,6	435	HFIP	1002	TFMS	50	85	100
17	435	2,7	283	HFIP	1002	TFMS	25	100	100
18	435	2,7	435	1,4-Butandiol	1002	TFMS	50	85	100

Beispiel	Trioxan [g]	Bufo a) [Gew.-%]	Cyclohexan [g]	Beschleuniger c) Art	Beschleuniger c) Menge [ppm]	Kat b) Art	Kat b) Menge [ppm]	Temp. [°C]	Ausbeute [%]
19	435	5,4	283	1,4-Butandiol	501	TFMS	50	85	100
20	435	3,6	435	1,4-Butandiol	501	TFMS	25	85	52
21	435	2,7	435	1,4-Butandiol	501	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	50	85	100
22	435	2,7	435	1,4-Butandiol	501	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	25	85	91
23	435	2,7	283	HFIP	1002	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	25	100	93
24	435	2,7	283	HFIP	1002	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	10	100	91
25	435	5,4	283	HFIP	1002	(CF ₃ SO ₂) ₂ O	25	85	100

alle Versuche gestartet bei einem Anfangs-Druck (Stickstoff) von 2 bar

TFMS = Trifluormethansulfonsäure (gelöst in Triglyme)
 (CF₃SO₂)₂O = Trifluormethansulfonsäureanhydrid (gelöst in Cyclohexan)
 Perchlorsäure (gelöst in Triglyme)
 HFIP = Hexafluorisopropanol
 MTBE = Methyl-tert. Butylether
 Temperatur bedeutet Starttemperatur

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen durch Polymerisation der Monomeren a) in Gegenwart kationisch wirkender Initiatoren b) und Cokatalysatoren c) sowie gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern d), das Polymer gegebenenfalls deaktiviert und anschließend abtrennt, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c) Alkohole einsetzt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei Temperaturen von 50 bis 250°C durchführt.
10
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c) aliphatische oder aromatische Alkohole oder Glykole oder deren Mischungen einsetzt, welche Heteroatome als Substituenten aufweisen können.
15
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysator c), Hexafluorisopropanol, t-Amylalkohol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder deren Mischungen einsetzt.
20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Desaktivator e), Ammoniak, aliphatische Amine, aromatische Amine, basische Salze, organische (Erd)alkaliverbindungen, (Erd)alkalialkyle oder deren Mischungen einsetzt.
25
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Lösungsmittel arbeitet, in welchem das entstehende Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisat weitestgehend unlöslich ist.
30
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man inerte Lösungsmittel bei der Polymerisation einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe einsetzt, welche Halogensubstituenten tragen können.
35
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Cokatalysator c) in Mengen von 10 bis 5000 ppm einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G2/04 C08G2/06 C08G2/10 C08K5/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/018104 A1 (ROOS MARTIN ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) paragraphs '0025!, '0026! claim 1	1-9
X	US 4 024 105 A (SEXTRO GUNTER ET AL) 17 May 1977 (1977-05-17) column 2, lines 31-35 column 3, line 22 - line 33 claim 1	1-9
P,X	EP 1 418 190 A (TICONA GMBH) 12 May 2004 (2004-05-12) paragraphs '0034! - '0036! claims	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2004

Date of mailing of the international search report

03/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007865

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003018104	A1	23-01-2003	DE 10006037 A1	16-08-2001
			AU 3169801 A	20-08-2001
			CN 1398273 T	19-02-2003
			WO 0158974 A1	16-08-2001
			EP 1259557 A1	27-11-2002
			JP 2003522260 T	22-07-2003
			PL 357677 A1	26-07-2004
US 4024105	A	17-05-1977	DE 2408481 A1	04-09-1975
			AT 337978 B	25-07-1977
			AT 134275 A	15-11-1976
			AU 7839975 A	26-08-1976
			BE 825878 A1	25-08-1975
			BR 7501084 A	02-12-1975
			CA 1057446 A1	26-06-1979
			DK 67175 A	27-10-1975
			FR 2262055 A1	19-09-1975
			GB 1482844 A	17-08-1977
			IN 140211 A1	25-09-1976
			IT 1031917 B	10-05-1979
			JP 50119096 A	18-09-1975
			JP 58048566 B	29-10-1983
			LU 71888 A1	05-01-1977
			NL 7501844 A	26-08-1975
			SE 7501987 A	25-08-1975
			ZA 7501075 A	25-02-1976
EP 1418190	A	12-05-2004	DE 10251332 A1	19-05-2004
			EP 1418190 A1	12-05-2004
			JP 2004156037 A	03-06-2004
			US 2004097691 A1	20-05-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007865

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G2/04 C08G2/06 C08G2/10 C08K5/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/018104 A1 (ROOS MARTIN ET AL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Absätze '0025!, '0026! Anspruch 1	1-9
X	US 4 024 105 A (SEXTRO GUNTER ET AL) 17. Mai 1977 (1977-05-17) Spalte 2, Zeilen 31-35 Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 33 Anspruch 1	1-9
P,X	EP 1 418 190 A (TICONA GMBH) 12. Mai 2004 (2004-05-12) Absätze '0034! - '0036! Ansprüche	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2230 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003018104 A1	23-01-2003	DE 10006037 A1	16-08-2001
		AU 3169801 A	20-08-2001
		CN 1398273 T	19-02-2003
		WO 0158974 A1	16-08-2001
		EP 1259557 A1	27-11-2002
		JP 2003522260 T	22-07-2003
		PL 357677 A1	26-07-2004
US 4024105 A	17-05-1977	DE 2408481 A1	04-09-1975
		AT 337978 B	25-07-1977
		AT 134275 A	15-11-1976
		AU 7839975 A	26-08-1976
		BE 825878 A1	25-08-1975
		BR 7501084 A	02-12-1975
		CA 1057446 A1	26-06-1979
		DK 67175 A	27-10-1975
		FR 2262055 A1	19-09-1975
		GB 1482844 A	17-08-1977
		IN 140211 A1	25-09-1976
		IT 1031917 B	10-05-1979
		JP 50119096 A	18-09-1975
		JP 58048566 B	29-10-1983
		LU 71888 A1	05-01-1977
		NL 7501844 A	26-08-1975
		SE 7501987 A	25-08-1975
		ZA 7501075 A	25-02-1976
EP 1418190 A	12-05-2004	DE 10251332 A1	19-05-2004
		EP 1418190 A1	12-05-2004
		JP 2004156037 A	03-06-2004
		US 2004097691 A1	20-05-2004